

MÉCANIQUE QUANTIQUE I

Chapitre 3 :

OUTILS MATHÉMATIQUES DE LA MÉCANIQUE QUANTIQUE

INTRODUCTION

I. ESPACE $\mathcal{F}$ DES FONCTIONS D'ONDE

- 1) Généralités
- 2) Bases Orthonormées dans $\mathcal{F}$ - R.O. et R.F.
 - a) Bases discrètes
 - b) Bases continues

II. NOTATION DE DIRAC

- 1) Représentation et notion du vecteur-ket
- 2) Produit scalaire et vecteur-bra

III. OPERATEURS-COMMUTATEURS

- 1) Définition et propriétés
- 2) Représentation d'un opérateur
- 3) Opérateur adjoint
- 4) Opérateur inverse, opérateur unitaire
- 5) Opérateur hermitique
- 6) Fonction d'un opérateur

IV. R.O ET R.F EN NOTATION DE DIRAC

1. Ecriture des relations
2. Exemples des bases position et impulsion
3. Les opérateurs position et impulsion

V. VALEURS PROPRES ET VECTEURS PROPRES D'UN OPERATEUR

- 1) Définition
- 2) Recherche des valeurs et vecteurs propres
- 3) Observables - E.C.O.C.
- 4) Théorèmes fondamentaux

Complément : Distribution de Dirac ou "fonction" δ

A. Kaddouri
Janvier 2014

Introduction

Nous avons vu au chapitre 1 que des expériences ont mis en évidence les ondes de matière confirmant ainsi l'hypothèse de L. de Broglie :

"A toute particule de matière est associée une onde"

Nous avons noté par $\Psi(\vec{r}, t)$ la valeur de cette onde au point $\vec{r}$ et à l'instant t et nous avons vu (chap. 2) que $\Psi(\vec{r}, t)$ doit être une superposition d'ondes planes, dénommé "paquet d'ondes". Cette description satisfait pleinement aux conditions imposées pour être une onde associée à une particule. En effet, La théorie quantique interprète $\Psi(\vec{r}, t)$ comme une amplitude de probabilité de présence de la particule au point $\vec{r}$ et l'instant t . autrement dit :

$$d^3\mathcal{P}(\vec{r}, t) = |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r$$

représente la probabilité de trouver la particule à l'instant t dans le volume infinitésimal d^3r entourant le point $\vec{r}$.

Comme la probabilité totale de trouver la particule en un point quelconque de l'espace est, à tout instant, égale à 1, on doit avoir :

$$\iiint d^3\mathcal{P}(\vec{r}, t) = 1 \quad \text{soit} \quad \iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = 1 \quad \forall t$$

Cette intégrale est finie (donc convergente), $\Psi(\vec{r}, t)$ est dite une fonction de carré sommable.

Ici, la valeur de l'intégrale vaut 1 : $\Psi(\vec{r}, t)$ est une fonction normée à l'unité.

Remarque importante : Si $\Psi(\vec{r}, t)$ n'est pas normée à 1, telle que :

$\iiint |\Psi(\vec{r}, t)|^2 d^3r = N$ où N est une quantité finie, il suffit alors de définir la fonction $\Phi(\vec{r}, t) = \frac{\Psi(\vec{r}, t)}{\sqrt{N}}$ pour disposer d'une fonction normée à l'unité.

On conclut donc que :

L'onde associée à une particule matérielle est représentée par une fonction de carré sommable, c'est-à-dire pour laquelle l'intégrale ci-dessus converge.

Dans ce chapitre, nous allons étudier ce type de fonction et introduire de nouvelles notions.

I. ESPACE DES FONCTIONS D'ONDE

2) Considérations générales

❖ L'ensemble des fonctions de carré sommable possède la structure d'un espace vectoriel dénoté $\mathcal{F}$:

Si $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathcal{F}$ et $\Phi(\vec{r}, t) \in \mathcal{F}$ et $\lambda, \mu \in \mathbb{C} \Rightarrow$ leur combinaison linéaire $\in \mathcal{F}$ càd :
 $\lambda \Psi(\vec{r}, t) + \mu \Phi(\vec{r}, t)$ est aussi de carré sommable.

❖ L'espace $\mathcal{F}$ est muni d'un produit scalaire :

A tout couple $\Phi(\vec{r}, t)$ et $\Psi(\vec{r}, t) \in \mathcal{F}$ et pris dans cet ordre, correspond un nombre complexe, noté (Φ, Ψ) et appelé produit scalaire de Φ par Ψ . Ce nombre vaut par définition :

$$(\Phi, \Psi) = \iiint \Phi^*(\vec{r}, t) \Psi(\vec{r}, t) d^3r$$

où Φ^* est l'expression conjuguée de Φ .

Ce nombre possède les propriétés suivantes :

- Linéarité à droite : $(\Phi, \lambda \Psi_1 + \mu \Psi_2) = \lambda (\Phi, \Psi_1) + \mu (\Phi, \Psi_2)$
- Antilinéarité à gauche : $(\lambda \Phi_1 + \mu \Phi_2, \Psi) = \lambda^* (\Phi_1, \Psi) + \mu^* (\Phi_2, \Psi)$
- Symétrie hermitique : $(\Phi, \Psi) = (\Psi, \Phi)^*$

3) Bases orthonormée – Relation de Fermeture

a) Base discrète

Soit un ensemble de fonctions $u_i(\vec{r})$ de $\mathcal{F}$ repérées par un indice i entier ($i=1,2,\dots, n,\dots$). Cet ensemble est dit discontinu ou discret et le note $\{u_i(\vec{r})\}$; nous avons omis le paramètre t pour alléger l'écriture.

➤ $\{u_i(\vec{r})\}$ est orthonormal si : $(u_i, u_j) = \iiint u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) d^3r = \delta_{ij}$

δ_{ij} est le symbole de Kronecker, égal à 1 si $i=j$ et à 0 si $i \neq j$

➤ $\{u_i(\vec{r})\}$ constitue une base si toute fonction $\Psi(\vec{r})$ peut se développer sur les $u_i(\vec{r})$ de manière unique, soit : $\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r})$; les c_i sont des nombres complexes qui constituent les coordonnées (ou les composantes de $\Psi(\vec{r})$) sur la base des $u_i(\vec{r})$. Il est évident que :

$$c_i = (u_i, \Psi) = \iiint u_i^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r$$

Nous allons établir une relation, dite relation de fermeture qui va exprimer que les $u_i(\vec{r})$ constitue une base.

Pour cela, rappelons la définition de la distribution δ de Dirac : (Pour plus de détail sur cette notion, voir complément à la fin de ce chapitre).

$\delta(x)$ se comporte comme une "fonction" presque partout nulle sur $\mathbb{R}$ sauf en $x=0$ où elle n'est pas définie en tant que fonction. δ peut être défini par les relations suivantes :

$$\int \varphi(x') \delta(x - x') dx' = \varphi(x) \quad \text{et} \quad \delta(x - x') = 0 \text{ si } x \neq x'$$

que l'on peut généraliser à trois dimension, soit :

$$\iiint \varphi(\vec{r}') \delta(\vec{r} - \vec{r}') d^3r' = \varphi(\vec{r}) \quad \text{et} \quad \delta(\vec{r} - \vec{r}') = 0 \text{ si } \vec{r} \neq \vec{r}'$$

δ est donc une distribution qui fait correspondre à une fonction sa valeur en un point donné.

En adoptant ces relations, on peut écrire :

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{r}) &= \sum_i c_i u_i(\vec{r}) = \sum_i (u_i, \Psi) u_i(\vec{r}) = \sum_i \iiint d^3r' u_i^*(\vec{r}') \Psi(\vec{r}') u_i(\vec{r}) \\ &= \iiint d^3r' \Psi(\vec{r}') \sum_i u_i(\vec{r}) u_i^*(\vec{r}') = \iiint d^3r' \Psi(\vec{r}') f(\vec{r}, \vec{r}') \end{aligned}$$

Ceci montre que la fonction $f(\vec{r}', \vec{r})$ s'identifie à la fonction de Dirac $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$ (δ est une fonction paire) soit : $f(\vec{r} - \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ donc $\sum_i u_i(\vec{r}) u_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$

Ainsi, un ensemble $\{u_i(\vec{r})\}$ forme une base orthonormée de $\mathcal{F}$ si les deux relations suivantes sont satisfaites :

- $(u_i, u_j) = \delta_{ij}$ c'est la Relation d'Orthonormalisation (en abrégé : **R.O.**)
- $\sum_i u_i(\vec{r}) u_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$ c'est la Relation de Fermeture (en abrégé : **R.F.**).

➤ Le produit scalaire de Φ par Ψ s'écrit donc :

$$\text{avec } \Phi(\vec{r}) = \sum_i b_i u_i(\vec{r}) \text{ et } \Psi(\vec{r}) = \sum_j c_j u_j(\vec{r})$$

$$\Rightarrow (\Phi, \Psi) = \sum_i \sum_j b_i^* c_j \iiint u_i^*(\vec{r}) u_j(\vec{r}) d^3r = \sum_i \sum_j b_i^* c_j (u_i, u_j) = \sum_i \sum_j b_i^* c_j \delta_{ij}$$

$$\text{Soit : } (\Phi, \Psi) = \sum_i b_i^* c_i$$

$$\text{En particulier : } (\Psi, \Psi) = \sum_i c_i^* c_i = \sum_i |c_i|^2 = 1 \text{ si } \Psi(\vec{r}) \text{ est normée à l'unité.}$$

b) Base continue

Plus généralement, on peut choisir un ensemble continu de fonctions $w_\alpha(\vec{r})$ où α est un indice continu parcourant $\mathbb{R}$. $\{w_\alpha(\vec{r})\}$ est base orthonormée si :

- $(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \iiint w_\alpha^*(\vec{r}) w_{\alpha'}(\vec{r}) d^3r = \delta(\alpha - \alpha') = \mathbf{R.O.}$
- $\int w_\alpha(\vec{r}) w_\alpha^*(\vec{r}') d\alpha = \delta(\vec{r} - \vec{r}') = \mathbf{R.F.}$ (L'intégrale sur α peut être simple, double ou triple)

Cette dernière relation exprime que toute fonction $\Psi(\vec{r})$ peut être développée sur les $w_\alpha(\vec{r})$; soit :

$$\Psi(\vec{r}) = \int c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) d\alpha \quad \text{avec} \quad c(\alpha) = (w_\alpha, \Psi) = \iiint w_\alpha^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r$$

Le produit scalaire de Φ par Ψ s'écrit dans ce cas :

$$\begin{aligned} (\Phi, \Psi) &= \int d\alpha b^*(\alpha) \int d\alpha' c(\alpha') \iiint w_\alpha^*(\vec{r}) w_{\alpha'}(\vec{r}) d^3r \\ &= \int d\alpha b^*(\alpha) \int d\alpha' c(\alpha') \delta(\alpha - \alpha') \\ \implies (\Phi, \Psi) &= \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha) \end{aligned}$$

Exemples : 1) L'ensemble des fonctions d'onde plane : $V_{\vec{p}_0}(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\vec{p}_0 \cdot \vec{r}/\hbar}$
 2) L'ensemble des distributions de Dirac : $\delta_{\vec{r}_0}(\vec{r}) = \delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$

On montre que chacun des ensembles forme une base orthonormée donc vérifie la R.O. et la R.F. En conséquence, on peut écrire :

$$\bullet \{V_{\vec{p}_0}(\vec{r})\} \implies \Psi(\vec{r}) = \iiint \phi(\vec{p}_0) V_{\vec{p}_0}(\vec{r}) d^3p_0 = (2\pi\hbar)^{-3/2} \iiint \phi(\vec{p}_0) e^{i\vec{p}_0 \cdot \vec{r}/\hbar} d^3p_0 \quad (i)$$

$$\text{avec } \phi(\vec{p}_0) = (V_{\vec{p}_0}, \Psi) = \iiint [V_{\vec{p}_0}(\vec{r})]^* \Psi(\vec{r}) d^3r = (2\pi\hbar)^{-3/2} \iiint e^{-i\vec{p}_0 \cdot \vec{r}/\hbar} \Psi(\vec{r}) d^3r \quad (ii)$$

L'intégrale (ii) est dite transformée de Fourier direct de $\Psi(\vec{r})$, soit : $\phi(\vec{p}_0) = \text{TF } \Psi(\vec{r})$

L'intégrale (i) est dite transformée de Fourier inverse de $\phi(\vec{p}_0)$, soit : $\Psi(\vec{r}) = \overline{\text{TF}} \phi(\vec{p}_0)$

On dit que $\phi(\vec{p}_0)$ et $\Psi(\vec{r})$ sont transformée de Fourier (TF) l'une de l'autre.

$$\bullet \{\delta_{\vec{r}_0}(\vec{r})\} \implies \Psi(\vec{r}) = \iiint \phi(\vec{r}_0) \delta_{\vec{r}_0}(\vec{r}) d^3p_0 = \iiint \phi(\vec{r}_0) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) d^3r_0$$

$$\text{avec } \phi(\vec{r}_0) = (\delta_{\vec{r}_0}, \Psi) = \iiint \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) \Psi(\vec{r}) d^3r = \Psi(\vec{r}_0)$$

A noter que dans ce dernier cas, les composantes $\phi(\vec{r}_0)$ de $\Psi(\vec{r})$ s'identifient toutes à la valeur de la fonction Ψ au point $\vec{r}_0$.

Terminons ce paragraphe en résumant les principaux résultats :

	Base discrète $\{u_i(\vec{r})\}$	Base continue $\{w_\alpha(\vec{r})\}$
R. O.	$(u_i, u_j) = \delta_{ij}$	$(w_\alpha, w_{\alpha'}) = \delta(\alpha - \alpha')$
R. F.	$\sum_i u_i(\vec{r}) u_i^*(\vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$	$\int w_\alpha(\vec{r}) w_\alpha^*(\vec{r}') d\alpha = \delta(\vec{r} - \vec{r}')$
Décomposition	$\Psi(\vec{r}) = \sum_i c_i u_i(\vec{r})$	$\Psi(\vec{r}) = \int c(\alpha) w_\alpha(\vec{r}) d\alpha$
Composantes	$c_i = (u_i, \Psi) = \iiint u_i^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r$	$c(\alpha) = (w_\alpha, \Psi) = \iiint w_\alpha^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r$
Produit scalaire	$(\Phi, \Psi) = \sum_i b_i^* c_i$	$(\Phi, \Psi) = \int d\alpha b^*(\alpha) c(\alpha)$
Carré de la norme	$(\Psi, \Psi) = \sum_i c_i ^2$	$(\Psi, \Psi) = \int d\alpha c(\alpha) ^2$

A noter que l'intégrale sur α peut être simple, double ou triple.

II. NOTATION DE DIRAC. VECTEUR-KET. VECTEUR-BRA.

1. Représentation et notion de ket

Quand on choisit une base pour décomposer une fonction $\Psi(\vec{r})$ appartenant à $\mathcal{F}$, on dit que l'on choisit une représentation. Nous avons vu que la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ associée à une particule peut aussi bien être représentée par :

- ses "coordonnées" c_i sur la base discrète $\{u_i(\vec{r})\} \implies$ Représentation discrète: $[i]$;
- ses "coordonnées" $\Psi(\vec{r}_0)$ sur la base continue $\{\delta_{\vec{r}_0}(\vec{r})\} \implies$ Représentation position: $[\vec{r}_0]$;
- ses "coordonnées" $\varphi(\vec{p}_0)$ sur la base continue $\{V_{\vec{p}_0}(\vec{r})\} \implies$ Représentation impulsion $[\vec{p}_0]$.

A noter que les représentations $[\vec{r}_0]$ et $[\vec{p}_0]$ sont connectées par transformation de Fourier.

Les coordonnées c_i , $\varphi(\vec{p}_0)$ et $\Psi(\vec{r}_0)$ sont donc des descriptions équivalentes dans des représentations différentes d'un même être mathématique à savoir la fonction d'onde. On peut "oublier" que notre point de départ est la fonction $\Psi(\vec{r})$ et considérer que c_i , $\varphi(\vec{p}_0)$ et $\Psi(\vec{r}_0)$ sont les composantes dans trois bases différentes d'un même vecteur appartenant à un espace abstrait ξ , (espace vectoriel de Hilbert). Nous nous retrouvons dans une situation analogue à celle que l'on connaît bien avec l'espace ordinaire $\mathbb{R}^3$, à savoir : un vecteur $\vec{V}$ bien défini peut être représenté par un ensemble de trois nombres qui sont ses coordonnées par rapport à un système d'axes défini à l'avance. Si l'on change de système d'axes (passage de coordonnées cartésiennes à des coordonnées sphériques par exemple), au même vecteur correspondra un autre ensemble de trois coordonnées. Il est bien connu que la notion de vecteur géométrique et le calcul vectoriel permettent de s'affranchir de la référence à un système d'axes, ce qui simplifie considérablement les formules et les raisonnements.

C'est une démarche de ce type que nous entreprenons en disant que tout état quantique d'une particule est caractérisé par un vecteur d'état appartenant à l'espace vectoriel ξ que nous appelons espace des états du système. Il est important de souligner que l'introduction des vecteurs d'état et de l'espace vectoriel des états n'apporte pas seulement une simplification du formalisme; elle permet aussi sa généralisation. En effet, il existe des systèmes physiques dont la description quantique ne peut pas se faire à partir d'une fonction d'onde. C'est le cas d'une particule quand on tient compte d'une de ses propriétés qui n'a pas d'équivalent classique, à savoir le spin. Cet aspect très important sera étudié en détail dans niveau supérieur.

En mécanique quantique, on utilise la notation $|\Psi\rangle$ pour écrire un vecteur de l'espace ξ des états et selon Dirac, le vecteur $|\Psi\rangle$ est appelé un vecteur-ket ou tout simplement un ket (ici ket "psi").

De ce point de vue, la fonction $\Psi(\vec{r})$ elle-même n'est qu'une composante de $|\Psi\rangle$ dans une représentation appelée représentation de Schrödinger (en notant $\vec{r}$ au lieu de $\vec{r}_0$). La mécanique quantique formulée dans cette représentation constitue la mécanique quantique de Schrödinger ou mécanique ondulatoire et que nous avons développée au chapitre précédent.

Une représentation étant choisie, le ket $|\Psi\rangle$ appartenant à ξ s'écrit sous forme d'une matrice à une colonne:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{dans } [i] & \text{dans } [\vec{r}_0] & \text{dans } [\vec{p}_0] \\
 |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} & |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ \Psi(\vec{r}_0) \\ \vdots \\ \Psi(\vec{r}'_0) \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} & |\Psi\rangle = \begin{pmatrix} \vdots \\ \varphi(\vec{p}_0) \\ \vdots \\ \Psi(\vec{p}'_0) \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix}
 \end{array}$$

2. Produit scalaire et notion du vecteur bra

Dans l'espace ξ , on définit le produit scalaire, $(|\Phi\rangle, |\Psi\rangle)$, du ket $|\Phi\rangle$ par le ket $|\Psi\rangle$ et selon Dirac ce produit s'écrit : $\langle\Phi|\Psi\rangle$ où la notation $\langle\Phi|$ désigne un vecteur appartenant à un autre espace vectoriel noté ξ^* (dual de ξ). $\langle\Phi|$ est appelé vecteur bra ou tout simplement bra (ici bra "fi"). A tout ket on fait correspondre un bra; ce dernier est caractérisé, dans une représentation donnée, par une matrice à une ligne dont les éléments sont complexes conjugués des composantes du ket associé:

$$\begin{array}{ccc}
 \text{dans } [i] & \text{dans } [\vec{r}_0] & \text{dans } [\vec{p}_0] \\
 \Downarrow & \Downarrow & \Downarrow \\
 |\Psi\rangle \longrightarrow (c_1^*, c_2^*, \dots, c_i^*, \dots) & ; (\dots, \Psi^*(\vec{r}_0), \dots, \Psi^*(\vec{r}'_0) \dots) & ; (\dots, \varphi^*(\vec{p}_0), \dots, \varphi^*(\vec{p}'_0) \dots)
 \end{array}$$

Entre les bras et les kets, on a la correspondance :

$$|\Psi\rangle \longleftrightarrow \langle\Psi|$$

$$|\lambda\Psi\rangle = \lambda|\Psi\rangle \longleftrightarrow \langle\lambda\Psi| = \lambda^* \langle\Psi|$$

$$|\lambda\Psi + \mu\Phi\rangle = \lambda|\Psi\rangle + \mu|\Phi\rangle \longleftrightarrow \langle\lambda\Psi + \mu\Phi| = \lambda^* \langle\Psi| + \mu^* \langle\Phi|$$

où λ et μ sont des nombres complexes.

Effectuons le produit au sens matriciel d'un bra $\langle\Phi|$ par un ket $|\Psi\rangle$, par exemple dans la représentation $[i]$ où $|\Phi\rangle$ est représenté par ses composantes b_i et $|\Psi\rangle$ par ses composantes c_j :

$$\langle\Phi|\Psi\rangle = (b_1^*, b_2^*, \dots, b_i^*, \dots) \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_i \\ \vdots \\ \vdots \end{pmatrix} = b_1^* c_1 + b_2^* c_2 + \dots + b_i^* c_i + \dots = \sum_i b_i^* c_i$$

Ce produit s'identifie donc au produit scalaire des fonctions d'onde $\Phi(\vec{r})$ par $\Psi(\vec{r})$; soit :

$$\langle \Phi | \Psi \rangle = (\Phi, \Psi) = \iiint \Phi^*(\vec{r}) \Psi(\vec{r}) d^3r$$

Ce qui justifie que l'on peut transporter toutes les propriétés obtenues pour le produit scalaire des fonctions d'onde au produit matriciel d'un bra par un ket à savoir :

linéarité à droite pour le ket, antilinéarité à gauche pour le bra et la symétrie hermitique ; cette dernière s'écrit donc : $\langle \Phi | \Psi \rangle = \langle \Psi | \Phi \rangle^*$.

La notation $\langle \Phi | \Psi \rangle$ peut donc s'interpréter comme :

- le produit scalaire dans l'espace $\mathcal{F}$ des fonctions d'onde $\Phi(\vec{r})$ et $\Psi(\vec{r})$, soit : (Φ, Ψ) ;
- le produit scalaire du ket $|\Phi\rangle$ par le ket $|\Psi\rangle$, soit : $(|\Phi\rangle, |\Psi\rangle)$;
- le produit matriciel du bra $\langle \Phi |$ par le ket $|\Phi\rangle$, soit : $\langle \Phi | \Psi \rangle$.

Le symbole $\langle |$ s'appelle "braket" (crochet) d'où l'origine de l'appellation bra pour la partie gauche $\langle |$ et ket pour la partie droite $| \rangle$ du symbole.

Avec ces considérations on a donc :

$$c_i = (u_i, \Psi) = \langle u_i | \Psi \rangle \text{ pour le cas discret et}$$

$$c(\alpha) = (w_\alpha, \Psi) = \langle w_\alpha | \Psi \rangle \text{ pour le cas continu.}$$

Ainsi c_i (ou $c(\alpha)$) s'interprète comme le produit matriciel du bra $\langle u_i |$ (ou du bra $\langle w_\alpha |$) par le ket $|\Psi\rangle$.

Si l'on définit une base discrète $\{|u_i\rangle\}$ constituée par une suite discrète de kets $|u_i\rangle$, un vecteur $|\Psi\rangle$ s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

et, pour la base continue $\{|w_\alpha\rangle\}$, on aura :

$$|\Psi\rangle = \int c(\alpha) |w_\alpha\rangle d\alpha$$

Dans les exemples précédents des deux bases continues, position et impulsion, on adopte, pour des raisons de simplification d'écriture, la notation :

$$|\delta_{\vec{r}_0}\rangle \equiv |\vec{r}_0\rangle \text{ et } |V_{\vec{p}_0}\rangle \equiv |\vec{p}_0\rangle.$$

Le développement d'un ket $|\Psi\rangle$ s'écrit donc :

$$\checkmark \text{ dans la base position } \{|\vec{r}_0\rangle\} : |\Psi\rangle = \iiint \Psi(\vec{r}_0) |\vec{r}_0\rangle d^3r_0 \text{ avec } \Psi(\vec{r}_0) = \langle \vec{r}_0 | \Psi \rangle$$

$$\checkmark \text{ dans la base impulsion } \{|\vec{p}_0\rangle\} : |\Psi\rangle = \iiint \varphi(\vec{p}_0) |\vec{p}_0\rangle d^3p_0 \text{ avec } \varphi(\vec{p}_0) = \langle \vec{p}_0 | \Psi \rangle$$

De ce point de vue, la fonction $\Psi(\vec{r})$ elle même s'écrit $\langle \vec{r} | \Psi \rangle$ et peut s'interpréter ainsi :

- $\Psi(\vec{r})$ est une composante de $|\Psi\rangle$ dans la représentation position $[\vec{r}]$, appelée aussi représentation de Schrödinger;
- ou la projection du vecteur $|\Psi\rangle$ sur le vecteur $|\vec{r}\rangle$ de la base $\{|\vec{r}\rangle\}$;
- ou encore l'écriture du vecteur ket $|\Psi\rangle$ dans la représentation de Schrödinger.

En conclusion, on peut dire que :

- À toute fonction d'onde de carré sommable appartenant à $\mathcal{F}$, on fait correspondre un vecteur-ket appartenant à l'espace des états ξ . Ce vecteur est représenté par une matrice unicolonne.
- À tout vecteur-ket (noté $|\Psi\rangle$), on associe un vecteur-bra (noté $\langle\Psi|$) représenté par une matrice uniligne et à éléments complexes conjugués.
- Le produit matriciel d'un bra par un ket $\langle\Psi|\Psi\rangle$ s'identifie au produit scalaire (Ψ, Ψ) des fonctions d'onde correspondantes.

III. OPÉRATEURS - COMMUTATEURS

1. Définitions et propriétés

Un opérateur, A , est un être mathématique qui à tout ket $|\Psi\rangle$ appartenant à ξ fait correspondre un autre ket $|\varphi\rangle$ appartenant à ξ . C'est donc une application de ξ dans ξ :

$$|\Psi\rangle \longrightarrow A|\Psi\rangle = |\varphi\rangle.$$

- A est un opérateur linéaire si :

$$A(\lambda|\Psi\rangle + \mu|\Phi\rangle) = \lambda A|\Psi\rangle + \mu A|\Phi\rangle ; \quad \lambda \text{ et } \mu \text{ sont des complexes.}$$

- Somme : $(A + B)|\Psi\rangle = A|\Psi\rangle + B|\Psi\rangle$

- Produit : $(AB)|\Psi\rangle = A(B|\Psi\rangle)$

- Autres propriétés :

$$A(BC) = (AB)C ; (A+B)C = AC+BC ; A(B+C) = AB+AC$$

On conçoit donc que l'action du produit AB sur $|\Psi\rangle$ ne donne pas en général le même résultat que l'action du produit BA sur $|\Psi\rangle$. C'est pourquoi on définit le commutateur de A et B que l'on note $[A, B]$ et est égal à : $AB - BA$.

Si $[A, B] = 0$, donc $AB = BA$; on dit que A et B commutent.

Il est facile d'établir les propriétés suivantes :

$$[A, B] = -[B, A]$$

$$[A, B+C] = [A, B] + [A, C]$$

$$[A, BC] = [A, B]C + B[A, C]$$

$$[AB, C] = A[B, C] + [A, C]B$$

$$[A, [B, C]] + [B, [C, A]] + [C, [A, B]] = 0 \quad (\text{Identité de Jacobi})$$

De même, on peut démontrer par récurrence la relation suivante :

$$[A, B^n] = \sum_{p=0}^{n-1} B^p [A, B] B^{n-p-1} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

qui s'écrit, si B commute avec $[A, B]$ c'est-à-dire si : $[B, [A, B]] = 0$:

$$[A, B^n] = n[A, B]B^{n-1} \quad \text{avec } n \in \mathbb{N}^*$$

2. Représentation d'un opérateur

• Étant donné une base, un opérateur A est représenté par une matrice carrée dont les éléments sont :

- ✓ $\langle u_i | A | u_j \rangle = A_{ij}$ dans le cas discret : $\{|u_i\rangle\}$
- ✓ $\langle w_\alpha | A | w_{\alpha'} \rangle = A(\alpha, \alpha')$ dans le cas continu : $\{|w_\alpha\rangle\}$

i et α indices ligne; j et α' indices colonne.

On voit donc que les éléments de la j ème colonne de la matrice représentant A est constitué par les composantes dans la base $\{|u_i\rangle\}$ du transformé $A |u_j\rangle$ du ket de base $|u_j\rangle$.

• Soient $|\Psi\rangle$ et $|\Phi\rangle$ deux kets appartenant à ξ , le nombre complexe $\langle \Phi | A | \Psi \rangle$ est appelé élément de matrice de A entre $|\Phi\rangle$ et $|\Psi\rangle$.

En posant $|\Phi\rangle = \sum_i b_i |u_i\rangle$ et $|\Psi\rangle = \sum_j c_j |u_j\rangle$, cet élément peut s'écrire :

$$\langle \Phi | A | \Psi \rangle = \sum_i \sum_j b_i^* c_j \langle u_i | A | u_j \rangle = \sum_i \sum_j b_i^* c_j A_{ij}$$

De même dans le cas continu, on aura :

$$\langle \Phi | A | \Psi \rangle = \iint d\alpha d\alpha' b^*(\alpha') c(\alpha) A(\alpha, \alpha')$$

$\langle \Phi | A | \Psi \rangle$ est donc un nombre que l'on obtient en multipliant dans l'ordre la matrice colonne représentant le ket $|\Psi\rangle$ par la matrice carrée représentant l'opérateur A et ensuite par la matrice ligne représentant le bra $\langle \Phi |$.

3. Opérateur adjoint de A

• Soit A un opérateur linéaire agissant sur les éléments de ξ , on désigne par A^+ l'opérateur adjoint de A défini par :

$$\langle \Phi | A^+ | \Psi \rangle = (\langle \Psi | A | \Phi \rangle)^* \quad |\Phi\rangle \text{ et } |\Psi\rangle \in \xi$$

• Dans une base, la matrice représentant A^+ est donc la transposée conjuguée de la matrice représentant A dans cette base. Par exemple dans $\{|u_i\rangle\}$:

$$A_{ij}^+ = \langle u_i | A^+ | u_j \rangle = (\langle u_j | A | u_i \rangle)^* = A_{ji}^*$$

• Si $A|\Psi\rangle = |\varphi\rangle \implies \langle \varphi | = \langle \Psi | A^+$.

En effet, quelque soit $|u_i\rangle$ appartenant à ξ , on a :

$$\langle \varphi | u_i \rangle = \langle u_i | \varphi \rangle^* = \langle u_i | A | \Psi \rangle^* = \langle \Psi | A^+ | u_i \rangle \implies \langle \varphi | = \langle \Psi | A^+.$$

• On peut établir sans difficultés les propriétés suivantes:

$$(A^+)^+ = A \quad ; \quad (\lambda A)^+ = \lambda^* A^+ \quad ; \quad (A + B)^+ = A^+ + B^+ \quad \text{et} \quad (AB)^+ = B^+ A^+.$$

- Avec la notion de A^+ , on peut établir l'adjoint d'une expression quelconque contenant tous les symboles utilisés en notation de Dirac. Pour cela, il suffit de remplacer :
 le ket par le bra associé,
 le bra par le ket associé,
 l'opérateur par son opérateur adjoint,
 le nombre complexe par le nombre complexe conjugué
 et inverser l'ordre d'écriture de ces symboles (la place des nombres n'a pas d'importance).

4. Opérateur inverse. Opérateur unitaire

- A^{-1} est un opérateur inverse de A si :
 $AA^{-1} = A^{-1}A = \mathbb{1}$ où $\mathbb{1}$ est l'opérateur identité; (opérateur qui ne modifie pas le ket auquel on l'applique : $\mathbb{1}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$).

Dans ces conditions, si $A|\Psi\rangle = |\varphi\rangle$ alors $|\Psi\rangle = A^{-1}|\varphi\rangle$
 (puisque $A^{-1}|\varphi\rangle = A^{-1}A|\Psi\rangle = \mathbb{1}|\Psi\rangle = |\Psi\rangle$).

- A est un opérateur unitaire si :

$$AA^+ = A^+A = \mathbb{1} \text{ c'est à dire si son adjoint coïncide avec son inverse.}$$

Un tel opérateur ne modifie pas le bra-ket, donc la norme d'un ket.

5. Opérateur hermitique

Un opérateur A est dit hermitique s'il est identique à son adjoint, soit $A = A^+$ ou encore: $\langle \Phi | A | \Psi \rangle = (\langle \Psi | A | \Phi \rangle)^* \quad \forall |\Phi\rangle \text{ et } |\Psi\rangle \in \xi$

Exemple: l'opérateur projecteur P_φ sur l'état $|\varphi\rangle$ défini par : $P_\varphi = |\varphi\rangle \langle \varphi|$.

Remarques :

- Une combinaison linéaire à coefficients réels d'opérateurs hermitiques est hermitique. En effet :
 $(\lambda A + \mu B)^+ = \lambda^* A^+ + \mu^* B^+ = \lambda A + \mu B$ si A et B sont hermitiques et λ et μ sont réels.
- Le produit de deux opérateurs hermitiques n'est hermitique que si ces opérateurs commutent. En effet : $(AB)^+ = B^+ A^+ = BA$ qui n'est égal à AB que si $[A, B] = 0$

6. Fonction d'un opérateur

Soit $F(x)$ une fonction indéfiniment dérivable. La série de Taylor associée à F s'écrit :

$$F(x) = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n x^n \quad \text{où} \quad f_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n F}{\partial x^n} \right)_{x=0} \quad (= \text{Coefficients de la série}).$$

Soit A un opérateur linéaire quelconque. L'opérateur $F(A)$ est défini tel que :

$$F(A) = \sum_{n=0}^{+\infty} f_n A^n$$

A^n est l'opérateur qui correspond à n applications successives de l'opérateur A.

Par exemple, l'opérateur $F(A) = e^A$ est défini par :

$$e^A = \sum_{n=0}^{+\infty} \frac{A^n}{n!} = \mathbb{1} + \frac{A^2}{2!} + \frac{A^3}{3!} + \dots + \frac{A^n}{n!} + \dots$$

Il est évident que si A est hermitique, F(A) est hermitique.

Par ailleurs, on a :

- $e^A e^B \neq e^B e^A$
- $e^A e^B \neq e^{A+B}$ mais $e^A e^B = e^{A+B} e^{\frac{1}{2}[A,B]}$ (formule de Glauber)

IV. R.O. et R.F. EN NOTATION DE DIRAC

1. Ecriture des relations

❖ Relations d'orthonormalisation

Sachant que le braket s'identifie au produit scalaire des fonctions associées, on aura donc :

- ✓ Pour un ensemble discret $\{|u_i\rangle\}$ est orthonormé si : $\langle u_i | u_j \rangle = \delta_{ij}$.
- ✓ Pour un ensemble continu $\{|W_\alpha\rangle\}$ est orthonormé si : $\langle W_\alpha | W_{\alpha'} \rangle = \delta(\alpha - \alpha')$.

❖ Relations de fermeture

- Cas discret : $\{|u_i\rangle\}$ est base $\implies |\Psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$ avec $c_i = \langle u_i | \Psi \rangle$
 $\implies |\Psi\rangle = \sum_i \langle u_i | \Psi \rangle |u_i\rangle = (\sum_i |u_i\rangle \langle u_i|) |\Psi\rangle$ par conséquent :

$$\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1} \text{ (opérateur identité).}$$

- Cas continu, $\{|W_\alpha\rangle\}$ constitue une base, donc

$$\implies |\Psi\rangle = \int d\alpha c(\alpha) |W_\alpha\rangle = \int d\alpha \langle W_\alpha | \Psi \rangle |W_\alpha\rangle = \int d\alpha |W_\alpha\rangle \langle W_\alpha | \Psi \rangle;$$

$$\text{soit: } \int d\alpha |W_\alpha\rangle \langle W_\alpha| = \mathbb{1} \text{ (L'intégrale peut être simple, double ou triple)}$$

Ces relations, dites de fermeture, expriment donc que la somme des opérateurs projecteurs sur l'espace des états (engendré par les $|u_i\rangle$ ou/et les $|W_\alpha\rangle$) est égale à l'opérateur identité, qui ne modifie pas le ket auquel on l'applique.

Remarque : Il faut savoir que ces relations ne sont que des traductions de celles établies précédemment dans $\mathcal{F}$. Ainsi, les relations établies dans ξ peuvent être obtenues à partir de celles de $\mathcal{F}$ et vice versa.

2. Exemples des bases position et impulsion

- Les ensembles $\{|\vec{r}\rangle\}$ et $\{|\vec{p}\rangle\}$ constituent des bases orthonormées, donc satisfont à la R.O et la R.F., soit :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{r}' \rangle &= \delta(\vec{r} - \vec{r}') & \text{et} & & \iiint d^3r \, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r}| \\ \langle \vec{p} | \vec{p}' \rangle &= \delta(\vec{p} - \vec{p}') & \text{et} & & \iiint d^3p \, |\vec{p}\rangle \langle \vec{p}| \end{aligned}$$

- La décomposition d'un vecteur ket $|\Psi\rangle$ sur la base position $\{|\vec{r}\rangle\}$ s'écrit :

$$|\Psi\rangle = \mathbb{1}|\Psi\rangle = \iiint d^3r \, |\vec{r}\rangle \langle \vec{r} | \Psi \rangle$$

$$\text{Avec} \quad \langle \vec{r} | \Psi \rangle = (\delta_{\vec{r}}, \Psi) = \iiint d^3r' \, \delta(\vec{r} - \vec{r}') \Psi(\vec{r}') = \Psi(\vec{r})$$

Ainsi, il devient claire que la fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ n'est autre que :

- ✓ la composante du vecteur ket $|\Psi\rangle$ dans la base $\{|\vec{r}\rangle\}$;
- ✓ ou tout simplement la projection du vecteur $|\Psi\rangle$ sur le vecteur $|\vec{r}\rangle$ de la base $\{|\vec{r}\rangle\}$;
- ✓ ou encore, l'écriture du vecteur $|\Psi\rangle$ dans la représentation position $[\vec{r}]$.

Il en est de même pour $\phi(\vec{p}) = \langle \vec{p} | \Psi \rangle$ qui traduit la projection du vecteur $|\Psi\rangle$ sur le vecteur de la base impulsion $\{|\vec{p}\rangle\}$. A rappeler que : $\phi(\vec{p}) = \mathcal{F}\Psi(\vec{r})$

- Les composantes du ket $|\vec{p}\rangle$ dans la base position s'écrivent :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle &= (\delta_{\vec{r}}, V_{\vec{p}}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \iiint \delta(\vec{r} - \vec{r}') e^{i\vec{p} \cdot \vec{r}' / \hbar} d^3r' \\ \implies \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle &= (2\pi\hbar)^{-3/2} e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} = \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle^* \end{aligned}$$

Ce nombre permet de passer d'une base à l'autre, en effet :

$$\langle \vec{r} | \Psi \rangle = \langle \vec{r} | \mathbb{1} | \Psi \rangle = \iiint d^3p \, \langle \vec{r} | \vec{p} \rangle \langle \vec{p} | \Psi \rangle \quad \text{soit : } \Psi(\vec{r}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \iiint d^3p \, e^{i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \phi(\vec{p})$$

Inversement :

$$\langle \vec{p} | \Psi \rangle = \langle \vec{p} | \mathbb{1} | \Psi \rangle = \iiint d^3p \, \langle \vec{p} | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | \Psi \rangle \quad \text{soit : } \phi(\vec{p}) = (2\pi\hbar)^{-3/2} \iiint d^3r \, e^{-i\vec{p} \cdot \vec{r} / \hbar} \Psi(\vec{r})$$

3. Les opérateurs $\vec{R}$ et $\vec{P}$

Les opérateurs positions X, Y, Z et impulsions P_x, P_y, P_z sont définis respectivement dans les représentations $\{|\vec{r}\rangle\}$ et $\{|\vec{p}\rangle\}$ par :

$$\begin{aligned} \langle \vec{r} | X | \Psi \rangle &= x \langle \vec{r} | \Psi \rangle & \langle \vec{p} | P_x | \Psi \rangle &= p_x \langle \vec{p} | \Psi \rangle \\ \langle \vec{r} | Y | \Psi \rangle &= y \langle \vec{r} | \Psi \rangle & \text{et} & & \langle \vec{p} | P_y | \Psi \rangle &= p_y \langle \vec{p} | \Psi \rangle \\ \langle \vec{r} | Z | \Psi \rangle &= z \langle \vec{r} | \Psi \rangle & \langle \vec{p} | P_z | \Psi \rangle &= p_z \langle \vec{p} | \Psi \rangle \end{aligned}$$

X, Y et Z sont considérés comme les "composantes" d'un "opérateur vectoriel" position noté $\vec{R}$ et il en est de même pour les composantes P_α ($\alpha=x,y,z$) de l'"opérateur vectoriel" impulsion, noté $\vec{P}$.

En représentation $[\vec{r}]$, la manipulation des opérateurs X, Y, Z est simple. Par exemple l'élément de matrice $\langle \phi | X | \Psi \rangle$ s'écrit en introduisant la R.F. entre $\langle \phi |$ et X :

$$\langle \phi | X | \Psi \rangle = \langle \phi | \mathbb{1} X | \Psi \rangle = \iiint d^3r \, \langle \phi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | X | \Psi \rangle = \iiint d^3r \, \phi^*(\vec{r}) x \Psi(\vec{r})$$

De même, l'élément de matrice pour P_x s'écrit :

$$\langle \varphi | P_x | \Psi \rangle = \iiint d^3r \langle \varphi | \vec{r} \rangle \langle \vec{r} | P_x | \Psi \rangle = \iiint d^3r \varphi^*(\vec{r}) \langle \vec{r} | P_x | \Psi \rangle$$

On peut montrer que : (en utilisant les formules des transformations de Fourier)

$$\langle \vec{r} | P_x | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial x} \Psi(\vec{r}) \quad \text{qui traduit l'action de l'opérateur } P_x \text{ en représentation } [\vec{r}].$$

Il en est de même pour P_y et P_z de telle sorte qu'on peut écrire :

$$\langle \vec{r} | \vec{P} | \Psi \rangle = \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} \Psi(\vec{r}) = -i\hbar \vec{\nabla} \Psi(\vec{r})$$

Ainsi, en représentation position l'opérateur $\vec{P}$ coïncide avec l'opérateur différentiel $-i\hbar \vec{\nabla}$ appliqué aux fonctions d'onde $\Psi(\vec{r})$.

Des relations précédentes, on peut facilement déduire que :

$$[X, P_x] = i\hbar \mathbb{1} \text{ et de façon générale :}$$

$$[R_\alpha, P_\beta] = i\hbar \mathbb{1} \delta_{\alpha\beta} \text{ alors que } [R_\alpha, R_\beta] = [P_\alpha, P_\beta] = 0$$

$$\text{avec } \alpha, \beta = x, y, z \text{ et } R_x = X, R_y = Y, R_z = Z.$$

A noter que ces commutateurs ne dépendent pas de la représentation puisqu'on a le même résultat quelque soit la représentation.

V. VECTEURS PROPRES & VALEURS PROPRES D'UN OPÉRATEUR

1) Définitions

Soit A un opérateur et $|\Psi\rangle$ un ket. Nous dirons que $|\Psi\rangle$ est vecteur propre de A si la transformée de $|\Psi\rangle$ par action de A est un vecteur proportionnel à $|\Psi\rangle$; soit :

$$A |\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle \quad (\lambda \text{ étant un nombre à priori complexe}).$$

On dit alors que λ est une valeur propre de A et $|\Psi\rangle$ vecteur propre associé à cette valeur propre λ . L'équation $A|\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle$ est appelée équation aux valeurs propres de A et l'ensemble des valeurs propres constitue ce que l'on convient d'appeler le spectre de l'opérateur A ; il peut être soit discret, soit continu, soit en partie discret et en partie continu.

Afin de distinguer entre les divers vecteurs propres de A , on utilise un indice n qui affecte aussi les valeurs propres correspondant et l'équation aux valeurs propres se note:

$$A |\Psi_n\rangle = \lambda_n |\Psi_n\rangle.$$

Si à une valeur propre donnée λ_n , correspond un seul ket propre (à un coefficient de proportionnalité près), λ_n est dite une valeur propre simple. Si par contre un nombre g_n supérieur à 1 de kets propres linéairement indépendants (c'est à dire dont aucun ne peut être écrit sous forme d'une combinaison linéaire des autres) sont associés à la valeur propre λ_n , on dira que λ_n est une valeur propre dégénérée, son ordre de dégénérescence étant égal à g_n . Dans ce cas on rajoute un autre indice, p , pour distinguer entre les différents vecteurs propres associés à la même valeur propre et l'équation s'écrit donc en général:

$$A |\Psi_{n,p}\rangle = \lambda_n |\Psi_{n,p}\rangle$$

Notons enfin que dans ce cas, on pourra par combinaison linéaire des g_n kets propres linéairement indépendants engendrer tout un sous-espace vectoriel, de dimension g_n , de kets qui sont tous kets propres de A pour la valeur propre λ_n . Ce sous-espace, noté ξ_n , est dit "sous-espace propre" associé à la valeur propre λ_n .

2) Recherche des valeurs propres et des vecteurs propres d'un opérateur

Soit $\{|u_i\rangle\}$ une base orthonormée dans $\mathcal{E}$ que nous supposons de dimension finie N ($i=1,2,3,\dots,N$). Alors tout ket $|\Psi\rangle$ peut s'écrire :

$$|\Psi\rangle = \sum_i c_i |u_i\rangle$$

avec $c_i = \langle u_i | \Psi \rangle$ et $\sum_i |u_i\rangle \langle u_i| = \mathbb{1}$ (relation de fermeture).

Dans cette base, l'opérateur A est représenté par ses éléments de matrice:

$$\langle u_i | A | u_j \rangle = A_{ij}.$$

L'équation aux valeurs propres de A s'écrit : $A |\Psi\rangle = \lambda |\Psi\rangle$.

En la projetant sur les différents kets $|u_i\rangle$ de la base, nous aurons :

$$\langle u_i | A | \Psi \rangle = \lambda \langle u_i | \Psi \rangle = \lambda c_i$$

Insérons la relation de fermeture entre A et $|\Psi\rangle$:

$$\sum_j \langle u_i | A | u_j \rangle \langle u_j | \Psi \rangle = \lambda c_i$$

soit : $\sum_j A_{ij} c_j = \lambda c_i$

ou encore : $\sum_j (A_{ij} - \lambda \delta_{ij}) c_j = 0$

Nous avons là un système de N équations linéaires et homogènes, les inconnues étant les coordonnées c_i du vecteur propre $|\Psi\rangle$, en nombre égal au nombre N d'équations. Ce système n'aura de solutions (en dehors de la solution triviale où tous les c_i sont nuls) que si le déterminant des coefficients s'annule; soit :

$$\det \begin{pmatrix} A_{11} - \lambda & A_{12} & A_{13} & \dots & A_{1N} \\ A_{21} & A_{22} - \lambda & A_{23} & \dots & A_{2N} \\ A_{31} & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ A_{N1} & A_{N2} & \dots & \dots & A_{NN} - \lambda \end{pmatrix} = 0$$

Les valeurs propres cherchées sont donc les diverses racines de l'équation en λ (dite "équation caractéristique" ou encore "équation séculaire").

Conséquences:

- ✓ On peut obtenir des racines simples ou multiples.
- ✓ Pour une valeur donnée de λ , on résout l'équation matricielle $(A - \lambda I) (c_i) = 0$ où (A) est la matrice représentant A dans la base des $|u_i\rangle$ et (c_i) la matrice colonne dont les éléments sont les composantes à déterminer.
- ✓ La matrice représentant A dans la base des vecteurs propres de A est une matrice diagonale dont les éléments sont les valeurs propres: chaque valeur propre apparaît un nombre de fois égal à son ordre de dégénérescence; d'où le nom de diagonalisation de l'opérateur A donné à cette opération.

3) Observables – E.C.O.C.

a) Observable : soient λ_n et $|\Phi_n\rangle$ valeur et vecteur propres d'un opérateur A. On dit que A est une observable si :

i) A est hermitique.

ii) L'ensemble des vecteurs propres $|\Phi_n\rangle$ de A constituent une base orthonormée dans l'espace des états.

La condition i) implique que les valeurs propres λ_n de A sont réelles. La condition ii) entraîne que les $|\Phi_n\rangle$ vérifient les relations d'orthonormalisation ($\langle \Phi_n | \Phi_m \rangle = \delta_{n,m}$) et de fermeture ($\sum_n |\Phi_n\rangle \langle \Phi_n| = \mathbb{1}$).

b) E.C.O.C. (Ensemble Complet d'Observables qui Commutent)

Soient A, B, C, ... des observables, on dit qu'elles forment un Ensemble Complet d'Observables qui Commutent (en abrégé E.C.O.C.) si :

i) A, B, C, ... Commutent deux à deux

ii) La donnée des valeurs propres $a_n, b_m, c_q, \dots$ de A, B, C, ... respectivement suffit de déterminer de manière unique (à un coefficient multiplicatif près) un vecteur propre commun aux observables

La notion d'observable et celle d'E.C.O.C. sont très utiles en mécanique quantique. Comme on le verra dans le prochain chapitre, c'est avec une observable qu'on représentera une grandeur physique mesurable. Les E.C.O.C. permettent en particulier de connaître l'état d'un système après avoir effectué une mesure sur une grandeur associée à ce système.

4) Théorèmes fondamentaux

❖ Théorème 1 :

Deux kets propres d'un opérateur hermitique correspondant à deux valeurs propres différentes sont orthogonaux.

❖ Théorème 2 :

Si deux opérateurs A et B commutent et si $|\Psi\rangle$ est un ket propre de A, alors $B|\Psi\rangle$ est aussi ket propre de A associé à la même valeur propre.

❖ Théorème 3 :

Si deux observables A et B commutent et si $|\Psi_1\rangle$ et $|\Psi_2\rangle$ sont deux vecteurs propres de A de valeurs propres différentes, alors l'élément de matrice $\langle \Psi_1 | B | \Psi_2 \rangle$ est nul.

❖ Théorème 4 :

Soient A et B deux observables,

Si $[A, B] = 0$, alors il existe une base orthonormée de l'espace des états constituée par des kets propres communs à A et B.

La démonstration de ces théorèmes sera traitée pendant une séance du cours ou des T.Ds.

COMPLEMENT - Distribution de Dirac ou "fonction" δ

On fait souvent appel en physique à la notion d'objet ponctuel (masse, charge électrique, etc.). La densité de masse $\rho(x)$ (ou de charge électrique) d'un tel objet n'est pas une fonction au sens usuel. En effet, cette "fonction" est partout nulle sauf en un point donné, alors que son intégrale n'est pas nulle et nous donne la masse de l'objet : $\iiint \rho(\vec{r}) d^3r = m$.

La "fonction" $\delta(x)$, introduit par Dirac est l'être mathématique qui permet de décrire une telle densité ou distribution. Sa théorie rigoureuse a été élaborée par Schwartz dans le cadre de la théorie des distributions.

On adopte volontairement la monoclature et le formalisme habituel aux physiciens et on définit $\delta(x)$ comme une fonction ayant les propriétés suivantes :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(x) \delta(x - x_0) dx = \varphi(x_0) \quad \forall \varphi \\ \text{et } \delta(x - x_0) = 0 \quad \text{si } x \neq x_0 \end{array} \right. \quad \text{soit à} \quad \left\{ \begin{array}{l} \iiint \varphi(\vec{r}) \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) d^3r = \varphi(\vec{r}_0) \\ \text{et } \delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = 0 \quad \text{si } \vec{r} \neq \vec{r}_0 \end{array} \right. \quad 3 \text{ dim.}$$

$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0)$ étant la "fonction" définie dans l'espace à trois dimensions:

$$\delta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \delta(x - x_0) \delta(y - y_0) \delta(z - z_0)$$

En particulier, pour $\varphi(\vec{r}) = 1$ et $\vec{r}_0 = 0$ on aura : $\iiint \delta(\vec{r}) d^3r = 1$ et $\delta(\vec{r}) = 0$ si $\vec{r} \neq 0$

Il est évident que le symbole intégrale n'a pas ici du tout le sens d'une intégrale de Reimann étant donné les propriétés de la fonction $\delta(\vec{r})$. En effet, $\delta(\vec{r})$ n'est pas une fonction mais une distribution qui fait correspondre à une fonction sa valeur en un point donné.

Intuitivement, la distribution $\delta(\vec{r})$ se présente comme le cas limite d'une fonction partout nulle sauf dans un petit intervalle entourant le point $\vec{r} = 0$ où elle présente un pic très étroit et très élevé de façon que son intégrale sur l'ensemble $\mathbb{R}$ soit égale à 1.

Exemples de fonctions tendant vers $\delta(x)$:

$$1) y_\varepsilon(x) = 1/\varepsilon \quad \text{pour } |x| < \varepsilon/2 \\ y_\varepsilon(x) = 0 \quad \text{pour } |x| > \varepsilon/2$$

ε est un nombre positif très petit.

Soit F une fonction définie en $x=0$;

Sa variation dans l'intervalle $[-\varepsilon/2, \varepsilon/2]$ étant négligeable;

$$\Rightarrow \int F(x) y_\varepsilon(x) dx = F(0) \int y_\varepsilon(x) dx = F(0)$$

soit $y_\varepsilon(x) \rightarrow \delta(x)$ quand $\varepsilon \rightarrow 0$

$$2) y_\varepsilon(x) = \frac{\sin(x/\varepsilon)}{\pi x} \quad \text{pour } |x| < \varepsilon \quad \text{et} \quad y_\varepsilon(x) = 0 \quad \text{pour } |x| > \varepsilon$$

Cette fonction permet d'obtenir une représentation intégrale de $\delta(x)$. En effet :

$$y_\varepsilon(x) = \frac{1}{\pi} \frac{\sin(x/\varepsilon)}{x} = \frac{1}{2\pi} \int_{-1/\varepsilon}^{+1/\varepsilon} e^{ikx} dk \Rightarrow \delta(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{ikx} dk$$

$$3) \text{ Fonction gaussienne : } y_\varepsilon(x) = \frac{1}{\varepsilon\sqrt{\pi}} e^{-x^2/\varepsilon^2}$$

On démontre sans difficultés les propriétés suivantes :

$$\delta(-x) = \delta(x) ; x\delta(x) = 0 ; |c|\delta(cx) = \delta(x) ; \delta'(-x) = -\delta'(x) ; x\delta'(x) = -\delta(x)$$

(Pour plus de détails, voir : Cohen-Tannoudji : page 1460 et Basdevant : page 381).

